

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-285332

⑤Int. Cl. ⁵
H 01 L 21/306

識別記号 D 庁内整理番号 2104-4M

④③公開 平成3年(1991)12月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称 マスキングフィルム

②特 願 平2-87817

②出 願 平 2(1990)4月2日

②発	明	者	高	橋	淳	一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
②発	明	者	太	田	英	一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
②発	明	者	堀	口	浩	幸	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
②発	明	者	尾	崎	元	美	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
①出	願	人	株式会社リコー				東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
④代	理	人	弁理士 友松 英爾					

明 細 表

1. 発明の名称

マスキングフィルム

2. 特許請求の範囲

1. 炭素膜よりなることを特徴とするマスキン
グフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、Siマイクロマシーニング、半導体加工プロセスにおけるエッチングによる加工時等のマスキングフィルムに関する。

(從來技術)

エッチング時のマスキングフィルムに関してみると、I S I プロセスなどのフォトリソグラフィ分野においては一見ほぼ確立されているかのように思えるのが現状である。しかしなが

シグのように基板材料をエッチングして構造体を作るような場合にはエッチング時間がかかるので、マスキングフィルムのエッチング液に対する耐性が現在なお問題となっている。例えば、現在よく行われているKOH水溶液を用いたSiの結晶軸異方性エッチングでは、まず、第1図に示すようにSi単結晶板2にマスキングフィルム1を形成し、通常濃度30~40%、温度70~110℃でエッチングを行う。エッチング後の状態を第2図に示す。この場合、Siの(100)面2aのエッチレートは約1.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度である。一方、マスキングフィルムとして用いられている熱酸化SiO₂膜、あるいは、熱IPGVDによるSi₃N₄膜のエッチレートはそれぞれ、40~50 $\text{\AA}/\text{min}$ 、0.7 $\text{\AA}/\text{min}$ 程度である。

S-1 単結晶のエッチングにおいて、K(0)の水

告されているように、S-1等のマイクロマシン

It is not clear whether the above results are due to the fact that the sample is not representative of the general population, or whether they are due to the fact that the sample is not representative of the general population of the United States. The results are consistent with the hypothesis that the sample is not representative of the general population of the United States.

オンビーム蒸着法などにより生成されるイオン活性種を経て形成される方法及び真空蒸着法あるいはスパッタリング法などにより生成される中性活性種から形成される方法等がある。

これらの形成方法の中では、成膜活性種が直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波等を用いたプラズマ法により生成されるプラズマ状態を経て形成される方法が最も好ましい。

一方、マスキングフィルムとしての炭素膜は、生産効率の点から、成膜速度が速い方がより好ましい。

さらに、炭素膜の下地に形成されている能動素子等へのダメージを少なくするために、膜の内部ストレスが小さいことが望しい。

以上のマスキングフィルムとして、より好ましい特徴を持つ炭素膜はRF電圧源を用いたプラズマCVD法により形成できる。特に好ましくは以下の条件により成膜を行う。

RF出力：0.2～5 W/cm²

圧 力：10⁻³～1 Torr

直流電圧：0.5～50kV

電極間隔：20～100mm

この条件において、100～10000 Å/minの高い成膜速度により炭素膜を成膜できる。

さらに、炭素膜としては硬質炭素膜、例えばj-C膜、ダイヤモンド状炭素膜、アモルファスダイヤモンド膜、ダイヤモンド薄膜などを使用することができる。

硬質炭素膜の形成方法を以下に説明する。

前記プラズマCVD法の場合の製膜条件の一例を下記に示す。

RF出力：0.1～50 W/cm²

圧 力：10⁻³～10 Torr

温 度：室温～950℃

プラズマCVD法では、プラズマ状態により原料ガスがラジカルとイオンとに分解され反応

流 量：5～50 sccm

基板温度：室温～950℃

さらに基板、特にSiウェハ、ガラス等の無機材料に対する膜の密着力に注目すれば、RFプラズマCVD法の場合、基板側に負の直流バイアスを印加し、その絶対値を制御することが重要である。バイアス範囲としては-100～-700Vであり、望ましくは-200～-600Vの範囲がよい。絶対値として100V以下では密着力が弱く、プロセス工程中で膜剥離が多数発生する。また700V以上では膜の内部ストレスが大きくなってやはり、膜剥離の発生原因となる。

また直流電圧を用いたプラズマCVDによりマスキングフィルムに適した炭素膜を形成することができる。好ましくは、以下の条件により成膜を行う。

直流出力：0.2～5 W/cm²

圧 力：0.02～0.5 Torr

流 量：5～50 sccm

基板温度：室温～950℃

ラマン分光法による分析の結果、それぞれ、第8図及び第9図に示すように炭素原子のSP₂の混成軌道とSP₃の混成軌道とによる原子間結合が混在していることが明らかである。また、X線及び電子線回折分析によってもアモルファス状態、及び/または約50～数μm程度の微結晶が存在することが確認できる。なお、炭素原子のSP₂の混成軌道とSP₃の混成軌道とによる原子間結合の割合、あるいは、アモルファス状態と微結晶状態の割合は製膜条件により制御可能である。

このように硬質炭素膜がSP₂とSP₃の混成軌道を持っている結果、硬質炭素膜は硬度が高く（ピッカース硬度で約9500 kg/mm²）、電気的にも絶縁体であり、かつ化学的にも安定であり、酸、アルカリに侵されにくい、従って、エッチ

て形成される硬質炭素膜の製造方法。

硬質炭素膜ではIR吸収法、及び

本発明の目的。

E D P (Ethylene Diamine Extractions) 系

液、ヒドラジン(N_2H_4)水溶液、 $NaOH$ 水溶液などによる Si 結晶異方性エッチング、フッ酸+硝酸+酢酸+水による Si 等方性エッチング、その他のエッチャントによるエッチング、又 Si 以外の被エッチング材料にも適用できることはいうまでもない。

(実施例)

本実施例を第3～7図を参照しながら説明する。

第3図に示すように Si 単結晶基板2上に炭素膜3を、さきに述べたプラズマCVD法により形成する。原料ガスとして、メタンと水素との混合ガスを用いた。この膜上に所望のフォトリソパターン4を形成する(第4図)。ついでプラズマ反応を利用したドライエッチングによりレジストの無い部分の炭素膜を除去する(第5図)。このエッチングガスとしては CO と Ar の混合ガスを用いた。所望のパターンに炭素膜をエッチングした後アッシングまたは剥離液などによりレジストを除去した(第6図)。

その後 KOH 水溶液によりエッチング処理した(第7図)。

このようにして形成した炭素膜マスキングフィルムの KOH 水溶液によるエッチングレートを測定した結果、 $0.5 \sim 1 \text{ \AA/min}$ であり熱LPCVDにより作製した Si_3N_4 とほぼ同程度のエッチングレートを示した。従って、炭素膜は Si 異方性エッチングのような長時間エッチングする際のマスキングフィルムとして有用である。しかもマスキングフィルムの形成を室温で行えるので熱LPCVDで Si_3N_4 を形成する際に生じる能動素子中の不純物の再拡散や、 Al 膜にヒロックが生ずることもない。

(効果)

本発明のマスキングフィルムは低温(ほとんど室温)で形成できるとともに絶縁性が高く、かつ被エッチング材料をエッチングするエッチャントに対してほとんど侵されない。そのため、基板に形成されている回路、能動素子をショートさせることなくエッチングを充分に行うこと

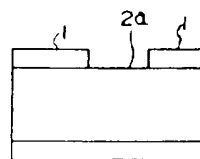
ができ、深いエッチングも問題なく行えるので Si のマイクロマシニング加工等の微細加工を有効に行うことができる。またこれ以外のエッチングを用いる加工にも広く適用できる。

4. 図面の簡単な説明

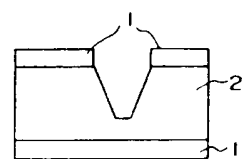
第1図は従来のエッチング時の説明図、第2図は従来のエッチング後の説明図、第3～7図は、本発明の一実施例のエッチング工程を順に示す説明図、第8図は硬質炭素膜のIR吸収法による分析結果を示す図、第9図は硬質炭素膜のラマン分光法による分析結果を示す図である。

- 1…従来のマスキングフィルム
- 2… Si 単結晶板 2a… Si 単結晶板の110面
- 3…本発明のマスキングフィルム
- 4…フォトリソパターン

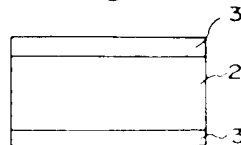
第1図



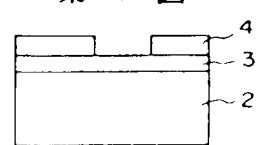
第2図



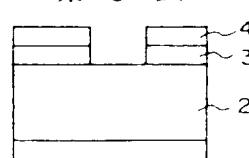
第3図



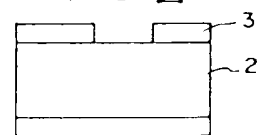
第4図



第5図



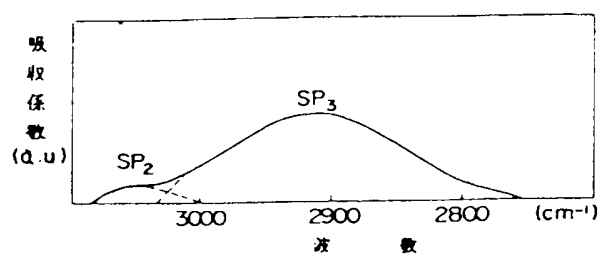
第6図



第7図



第 8 図



第 9 図

